

# ヘテロ元素の特性を利用したアルコールから強力なアルキル化剤へ 変換する試薬の開発と有機電子材料の創出

研究代表者 理工学研究部(工学) 吉村 敏章

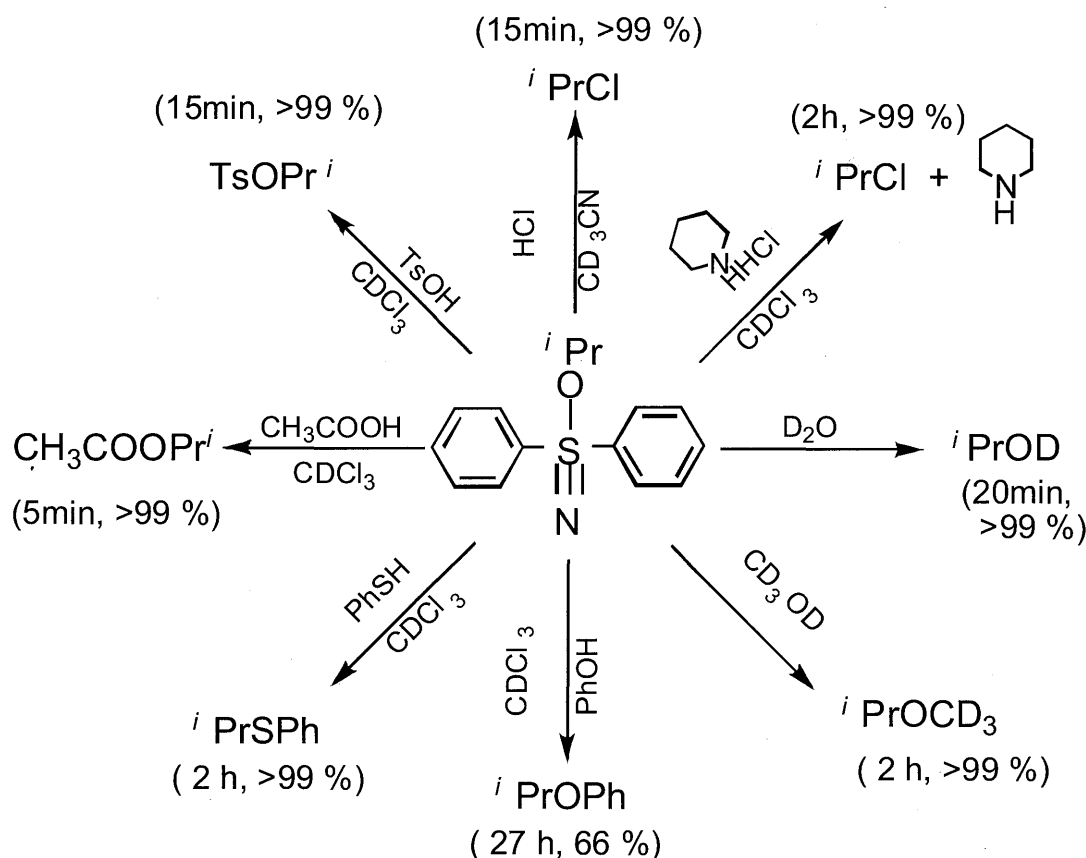
## ○プロジェクト成果報告

### ●内容

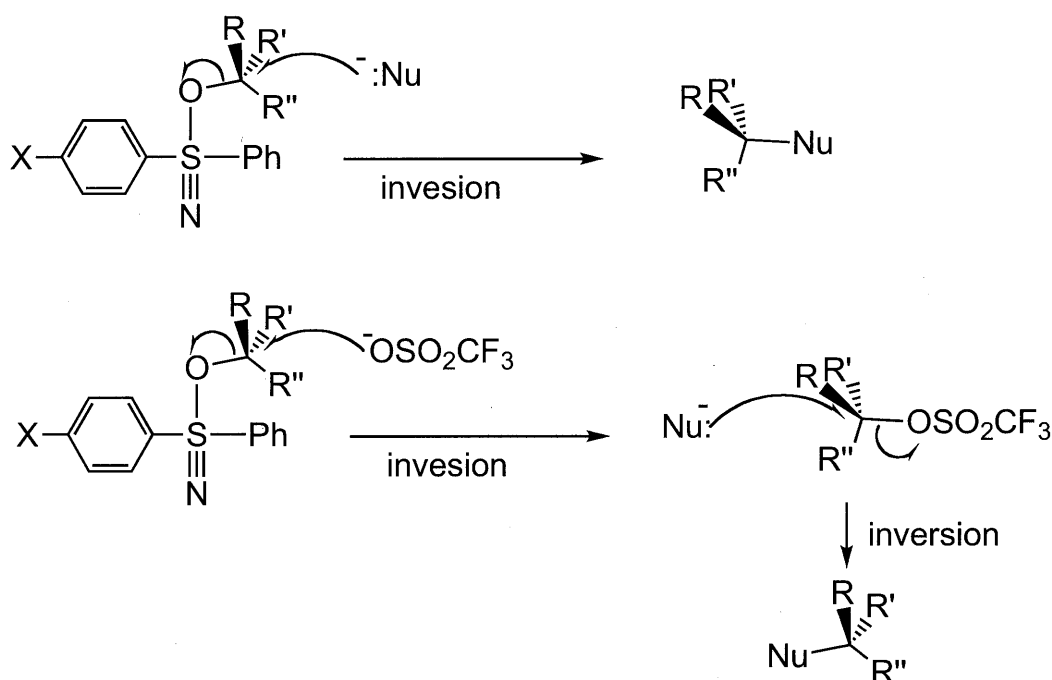
#### (1) プロジェクトの背景・目的

アルコールをアルキル化剤に変える方法はあるものの、強いアシル化剤を用いたり、酸性条件を用いたりするため、酸に弱い化合物には用いることができない。またアルキル化の反応性も余り強くない。そこで貴重なアルコールをエステルに変えたり、求核剤と反応させたり、有機合成において中間体への誘導やフッ化アルキルの合成等に用いることができる試薬の開発が望まれている。そこでこの目的の為にヘテロ原子の特性を利用した。またヘテロ原子結合を有する化合物はその高い反応性や特異な電子系を有することから、新しい反応や機能の発現に期待が持たれている。当研究室で発見した硫黄窒素3重結合を持つ珍しい化合物である $\lambda^6$ -スルファンニトリル類は窒素が塩基性をもち、窒素のプロトン化により硫黄と他のヘテロ原子との結合が強くなり、イオン解離等の反応が促進されるという特性を持っている。

#### (2) 研究成果



当研究室で見いだしたフルオロ- $\lambda^6$ -スルファンニトリルやその誘導体である N-エチルフルオロイミノスルフォニウム塩を用いるとアルコールをアルコキシ- $\lambda^6$ -スルファンニトリルに変え、これが強力なアルキル化作用をすることを見いだした。そこでいろいろな求核剤のアルキル化を試み、どれくらい弱い求核剤までアルキル化することが出来るか調べた結果、通常マジックメチルと呼ばれる強いアルキル化剤を合成することが出来るくらい強いアルキル化剤であることが分かった。つまり トリフルオロメタンスルフォネートのような超強酸の陰イオンでさえアルキル化できる。この反応の特徴は通常アルコールをアルキル化剤に変換するときには C1 炭素の立体を保持したものが得られるのに対して、この反応では立体反転したトリフレートエステルが得られる。得られたトリフレートはさらに求核剤をアルキル化することが出来るので、通常の反応とは立体が反対のアルキル化体得られる。つまり有機合成プロセスの中で必要な立体に応じて反応を選ぶことができる。

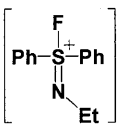


そこでいろいろなアルコールとトリフルオロメタンスルホン酸を用いてこの反応をおこなったところ、ポスドク研究員の成果のところに記載されているように、多くのアルキルトリフレートが高収率で得られることが分かった。今後はスケールアップを行い、単離の最適条件の探索を行い、アルコールを用いているような試薬を一段階でアルキル化できる便利な試薬として開発を行い、ビジネスへとつなげて行きたい。

一方 N-エチルフルオロイミノスルフォニウム塩の合成に昨年度のプロジェクトで成功したが、この化合物もアルコールを活性化することが分かった。本年度

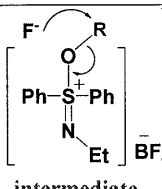
は配位子のフッ素をフッ素化剤として利用し、アルコールをフッ化アルキルに変換する試薬として利用することを検討した。フッ化物は生化学や医薬として有用性が高いので、アルコールから簡便にフッ化物が得られれば、合成方法として価値が高い。その反応を検討した結果、表にあるように収率が中程度ながら穏やかな条件で生成物が得られることが分かった。

Reaction of Fluoroiminosulfonium Salt (2a) with Various Alcohols

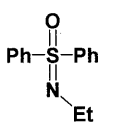








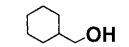

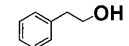

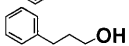

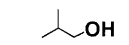

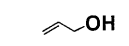

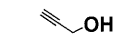

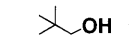
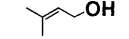
**2a**

R-OH (1.2 eq.)  
Base (1.2 eq.)  
in CDCl<sub>3</sub>  
0 °C



intermediate

R-F + 

R-OH	Et <sub>3</sub> N		DBU		R-OH	Et <sub>3</sub> N		DBU			
	Time (min. )	R-F Yield (%)	Time (min. )	R-F Yield (%)		Temp. (°C)	Time (min. )	R-F Yield (%)	Temp. (°C)	Time (min. )	R-F Yield (%)
MeOH	10	12	10	30		r.t.	1day	41	0	30	44
EtOH	60	26	10	47		r.t.	1day	20	0	30	24
1-PrOH	120	42	10	53		60	1day	13	0	30	36
1-BuOH	120	45	10	56		60	1day	0	0	30	8
1-Octanol	360	44	10	58		60	1day	0	0	30	14
1-Dodecanol	600	39	10	59		60	1day	6	0	30	10
	360	34	10	66		60	1day	0	0	30	0
	600	31	10	62		60	1day	0	0	30	0
	180	42	10	58		60	1day	0	0	30	0
	120	12	10	41		60	1day	0	0	30	0
	120	15	10	41		60	1day	0	0	30	0
	180	15	10	42		60	1day	0	0	30	0
	120	0	10	0							
	600	0	10	0							

更なる収率の向上は現在検討中である。

(3)プロジェクト成果（特許，起業，技術移転等）

(4)プロジェクト成果の応用・効果・構想

(5)利用施設

反応生成物の構造解析のために質量分析を年に2～3回行った。